

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-209205

(P2001-209205A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001. 8. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/087			3 2 5
			3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-348263 (P2000-348263)

(22) 出願日 平成12年11月15日 (2000. 11. 15)

(31) 優先権主張番号 特願平11-325438

(32) 優先日 平成11年11月16日 (1999. 11. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 寺内 知哉

神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内

(72) 発明者 山本 卓

神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物およびトナー

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性に優れたトナー用樹脂組成物およびトナーを提供する。

【解決手段】 (A) $190 \pm 0.4^{\circ}\text{C}$ で測定したメルトインデックスの値が0.1以上100以下のエチレン系重合体と、融点が 70°C 以上 120°C 以下であるパラフィンワックスまたは融点が 70°C 以上 120°C 以下であるフィッシュアトロピッシュワックスと、を含有してなるワックス組成物、および、(B) トナー用バインダー樹脂、を含有するトナー用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) $190 \pm 0.4^\circ\text{C}$ で測定したメルトインデックスの値が0.1以上100以下のエチレン系重合体と、融点が 70°C 以上 120°C 以下のパラフィンワックスまたは融点が 70°C 以上 120°C 以下のフィッシャートロピシュワックスと、を含有してなるワックス組成物、および、(B) トナー用バインダー樹脂、を含有するトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のトナー用樹脂組成物において、トナー用樹脂組成物全体に対し、(A) 成分の含有率が0.05質量%以上15.0質量%以下、

(B) 成分の含有率が85.0質量%以上99.95質量%以下であって、(A) 成分全体に対し、エチレン系重合体の含有率が0.01質量%以上5.0質量%以下、パラフィンワックスおよびフィッシャートロピシュワックスの合計含有率が95.0質量%以上99.99質量%以下であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載のトナー用樹脂組成物において、前記トナー用バインダー樹脂がスチレン系(共)重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3に記載のトナー用樹脂組成物において、前記スチレン系(共)重合体が、スチレン系単量体から誘導される構成単位と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体または(メタ)アクリル酸単量体から誘導される構成単位とを含み、ガラス転移温度(T_g)が 45°C 以上 75°C 以下であり、GPCにより測定したクロマトグラムにおいて、重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、分子量3,000以上12,000以下の領域および分子量100,000以上の領域にそれぞれ少なくとも1つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.5以上100以下であるスチレン系(共)重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1または2に記載のトナー用樹脂組成物において、前記トナー用バインダー樹脂がポリエステル系共重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のトナー用樹脂組成物において、前記ポリエステル系共重合体が、ガラス転移温度 T_g が 45°C 以上 75°C 以下であり、GPCにより測定したクロマトグラムにおいて、 M_w が6,000以上150,000以下であり、分子量3,000以上12,000以下の領域に少なくとも1つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w/M_n が5以上であるポリエステル系共重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載のトナー用樹脂組成物において、ポリオレフィン系ワックスをさ

らに含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含むトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真等に用いられるトナー用樹脂組成物およびトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで潜像を、トナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法(熱ロール定着方式)が行われている。この熱ロール定着方式においては、消費電力等の経済性の向上、複写速度の上昇、用紙等のカール防止等のため、より低温で定着可能な定着性の良好なトナーが要求されている。また、近年、コンピュータ、ハイビジョン等の発達により、複写画像の高画質、高精細化への要求が高まっている。

【0003】 このような要求に対して、従来技術では、結着樹脂の分子量および分子量分布を改良したもの等の提案がなされている。結着樹脂を低分子量化し、その熔融粘度を低下させることにより、定着温度を低くすることができる。しかしながら、低分子量化することにより熔融粘度の低下が生じるものの、同時に樹脂の凝集力も低下するため、定着ロールへのオフセット現象が発生する問題が生じる。

【0004】 このような問題を防ぐため、高分子量の樹脂と低分子量の樹脂を混合使用して分子量分布を広くしたものを該結着樹脂として用いる方法や、さらには結着樹脂の高分子量部分を架橋させたりすることなどが行われている。しかしながらこの方法においては、樹脂の粘度が上昇してしまい、逆に、定着性を満足させることが困難となる。

【0005】 また、充分な定着性を得るために、樹脂のガラス転移温度を下げる方法も知られているが、この際はトナーの保存性を損なうことが避けられなかった。

【0006】 また、耐オフセットを付与するために、離型剤としてポリプロピレンワックスを含有させる方法も知られている。しかしながら、一般にポリプロピレンの融点は 130°C から 150°C と高めであり、低い定着温度においてその効果を発揮しないという問題点がある。

【0007】 さらに、フィッシャートロピシュワックスやマイクロクリスタリンワックスを離型剤として含有させる方法も、USP 5629122、USP 5547799、USP 5702859、USP 5780197等で知られている。これらのワックスはポリプロピレンワックスよりも低融点であり、このためより低い定着温度においても離型効果を発揮すると考えられている。しかしながら、これらの方法でもホットオフセット

性が不十分であり改善が必要とされていた。

【0008】現在までに、種々の手法が試みられてはいるものの、特に上述した課題を解決する手段は現在までのところ得られていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のトナーの有する上記課題を解決するもので、その目的とするところは、低温定着性、耐オフセット性および保存性に優れたトナー用樹脂組成物およびトナーを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の諸問題を解決すべく鋭意検討した結果、以下に記述する発明に至った。

【1】 (A) $190 \pm 0.4^\circ\text{C}$ で測定したメルトインデックスの値が 0.1 以上 100 以下のエチレン系重合体と、融点が 70°C 以上 120°C 以下のパラフィンワックスまたは融点が 70°C 以上 120°C 以下のフィッシュャートロピシュワックスと、を含有してなるワックス組成物、および、(B) トナー用バインダー樹脂、を含有するトナー用樹脂組成物。

【2】 【1】に記載のトナー用樹脂組成物において、トナー用樹脂組成物全体に対し、(A) 成分の含有率が 0.05 質量%以上 15.0 質量%以下、(B) 成分の含有率が 85.0 質量%以上 99.95 質量%以下であつて、(A) 成分全体に対し、エチレン系重合体の含有率が 0.01 質量%以上 5.0 質量%以下、パラフィンワックスおよびフィッシュャートロピシュワックスの合計含有率が 95.0 質量%以上 99.99 質量%以下であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【3】 【1】または【2】に記載のトナー用樹脂組成物において、前記トナー用バインダー樹脂がスチレン系(共)重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【4】 【3】に記載のトナー用樹脂組成物において、前記スチレン系(共)重合体が、スチレン系単量体から誘導される構成単位と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体または(メタ)アクリル酸単量体から誘導される構成単位とを含み、ガラス転移温度(T_g)が 45°C 以上 75°C 以下であり、GPC により測定したクロマトグラムにおいて、重量平均分子量(M_w)が 100,000 以上であり、分子量 3,000 以上 12,000 以下の領域および分子量 100,000 以上の領域にそれぞれ少なくとも 1 つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w と数平均分子量(M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.5 以上 10.0 以下であるスチレン系(共)重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【5】 【1】または【2】に記載のトナー用樹脂組成物において、前記トナー用バインダー樹脂がポリエステル系共重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成

物。

【6】 【5】に記載のトナー用樹脂組成物において、前記ポリエステル系共重合体が、ガラス転移温度 T_g が 45°C 以上 75°C 以下であり、GPC により測定したクロマトグラムにおいて、 M_w が 6,000 以上 150,000 以下であり、分子量 3,000 以上 12,000 以下の領域に少なくとも 1 つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w/M_n が 5 以上であるポリエステル系共重合体であることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【7】 【1】乃至【6】いずれかに記載のトナー用樹脂組成物において、ポリオレフィン系ワックスをさらに含有することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【8】 【1】乃至【7】いずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含むトナー。

【0011】本発明のワックス組成物は、エチレン単量体を主な構成単位としたエチレン系重合体と、パラフィンワックスまたはフィッシュャートロピシュワックスとを含み、好ましくはさらにポリエチレンワックスを含有する混合物である。

【0012】エチレン単量体を主な構成単位とした重合体をワックス組成物に含有することにより、パラフィンワックスまたはフィッシュャートロピシュワックスの、結着樹脂への分散性を良好なものとすることができる。これらにより、良好な定着性の発現および良好なオフセット性能の発現が可能となる。さらに良好なワックス分散性のためにポリエチレンワックスを含有することがより好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0014】(ワックス)本発明におけるパラフィンワックスは、石油から減圧蒸留等の操作により抽出分離され、高度に精製された、ノルマルパラフィンを主成分とする炭化水素混合物をいう。

【0015】本発明におけるフィッシュャートロピシュワックスは、例えば、一酸化炭素と水素とを主成分とする水性ガスを、常圧下、 $170 \sim 250^\circ\text{C}$ で、コバルト、ニッケル、鉄系の触媒を用いて反応させて得られる、主として直鎖状炭化水素からなる合成ワックスである。このようなフィッシュャートロピシュワックスは、上記のようなフィッシュャートロピシュワックス合成法により合成して使用してもよいが、市販されているものを使用することもできる。

【0016】本発明において、パラフィンワックスの融点およびフィッシュャートロピシュワックスの融点は 70°C 以上 120°C 以下である。融点が低すぎるとトナーの保存性が低下する場合がある。一方、融点が高すぎるとトナーの低温定着性が低下する場合がある。

【0017】本発明のトナー用樹脂組成物には、ポリエ

チレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックスを含有しても良い。このようにすればトナー中のワックス分散性をより向上させることができる。添加量は、トナー用樹脂組成物全体に対して0～10質量%の範囲であることが好ましい。

【0018】ポリオレフィンワックスは、パラフィンワックスやフィッシュートロピッシュワックスと比較して、通常、高粘度である。ポリオレフィンワックスとした例えばポリエチレンワックスを用いる場合、DSC法により測定した融点が90～130℃であるものが好ましい。また、粘度平均分子量が8,000未満、結晶化度が60%以上であるものが好ましい。上記物性値を満たすポリエチレンワックスをワックス組成物中に含有することにより、トナー中のワックス分散性をより向上させることができる。

【0019】上記ポリオレフィンワックスに相当するものの具体的商品名としては、三井化学社製ハイワックス800P、400P、200P、100P、720P、420P、320P、405MP、320MP、4051E、2203A、1140H、NL800、NP055、NP105、NP505、NP805等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0020】さらに、本発明のトナー用樹脂組成物には、セラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、密蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックスを含有しても良く、その添加量は、トナー用樹脂組成物中に0～10質量%の範囲であることが好ましい。

【0021】(エチレン系重合体)本発明におけるエチレン系重合体は、エチレン単量体由来の単位を主な構成単位として含有するものである。エチレン系重合体の組成は、エチレン単量体を90質量%以上含有していることが好ましい。エチレン系重合体を構成するその他の単量体としてはプロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等のアルキレン系単量体であることが好ましい。

【0022】上記エチレン系重合体はJIS K 6760に基づき2160±10gの荷重をかけ190±0.4℃で測定したメルトインデックスの値が0.1から100の範囲、好ましくは2から80の範囲にある。メルトインデックス値が小さすぎると良好な定着性能を発揮し得なくなる場合がある。メルトインデックス値が大きすぎると、良好なワックス分散性を発揮できなくなる場合がある。

【0023】上記エチレン系重合体の具体的商品名としては、たとえば三井化学社製ミラソンシリーズ等を例示することができるが、これに限定されるものではない。

【0024】本発明のワックス組成物は、パラフィンワックスまたはフィッシュートロピッシュワックスとエチレン単量体を主な構成単位としたエチレン系重合体をそれぞれ所定量ずつ混合容器内に少量の溶剤と共に仕込み、

加熱混合攪拌することにより均一混合することにより製造できる。

【0025】(トナー用バインダー樹脂)本発明におけるトナー用バインダー樹脂は、トナー用樹脂組成物の構成成分を結着せしめる役割を果たすものであり、スチレン系(共)重合体やポリエステル系共重合体等が好ましく用いられる。

【0026】(スチレン系(共)重合体)本発明で用いられるスチレン系(共)重合体はスチレン単量体を主な構成単位とするものであり、好ましくは、スチレン系単量体から誘導される構成単位と、(メタ)アクリル酸エステル系単量体または(メタ)アクリル酸単量体から誘導される構成単位とを含み、ガラス転移温度(T_g)が45℃以上75℃以下であり、GPCにより測定したクロマトグラムにおいて、重量平均分子量(M_w)が100,000以上であり、分子量3,000以上12,000以下の領域および分子量100,000以上の領域にそれぞれ少なくとも1つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.5以上100以下であるスチレン系(共)重合体であることが好ましい。

【0027】スチレン系(共)重合体を構成する単量体の具体例としては、以下のものを例示できるが、これに限定されるものではない。

【0028】スチレン系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ビニルトルエン、4-スルホンアミドスチレン、4-スチレンスルホン酸などが挙げられる。

【0029】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチルなどが挙げられる。

【0030】スチレン系(共)重合体における単量体の組成としては、スチレン系単量体の含有率が60～95質量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体の含有率が5～40質量%のものが好ましい。

【0031】また、スチレン系(共)重合体を構成するその他の単量体として、以下に例示するものを用いることもできる。すなわち、イタコン酸エステル類、例えば

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジペンチル、イタコン酸ジオクチル、イタコン酸ジアミルなどや、マレイン酸エステル類およびフマル酸エステル類、例えば炭素数1から8の直鎖または分岐アルキル基を持つマレイン酸エステルおよびフマル酸エステル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸ヘプチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸エチルブチル、マレイン酸エチルオクチル、マレイン酸ブチルオクチル、マレイン酸ブチルヘキシル、マレイン酸ペンチルオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸ヘプチル、フマル酸オクチル、フマル酸エチルブチル、フマル酸エチルオクチル、フマル酸ブチルオクチル、フマル酸ブチルヘキシル、フマル酸ペンチルオクチルなどや、不飽和カルボン酸および不飽和ジカルボン酸類、例えば、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などや、2-ビニルナフタレン、無水イタコン酸、無水マレイン酸、アクリルアミドメチルスルホン酸、アクリルアミドエチルスルホン酸、アクリルアミドn-プロピルスルホン酸、アクリルアミドイソプロピルスルホン酸、アクリルアミドn-ブチルスルホン酸、アクリルアミドs-ブチルスルホン酸、アクリルアミドt-ブチルスルホン酸、アクリルアミドペンタンスルホン酸、アクリルアミドヘキサンスルホン酸、アクリルアミドヘプタンスルホン酸、アクリルアミドオクタンスルホン酸、メタアクリルアミドメチルスルホン酸、メタアクリルアミドエチルスルホン酸、メタアクリルアミドn-プロピルスルホン酸、メタアクリルアミドイソプロピルスルホン酸、メタアクリルアミドn-ブチルスルホン酸、メタアクリルアミドs-ブチルスルホン酸、メタアクリルアミドt-ブチルスルホン酸、メタアクリルアミドペンタンスルホン酸、メタアクリルアミドヘキサンスルホン酸、メタアクリルアミドヘプタンスルホン酸、メタアクリルアミドオクタンスルホン酸、ジビニルベンゼン、1, 3-ブチレンジグリコールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジアクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ポリエチレンジグリコールジアクリレート、ポリプロピレンジグリコールジアクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ペンタエリストールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジメタ

アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタアクリレート、ジエチレンジグリコールジメタアクリレート、トリエチレンジグリコールジメタアクリレート、テトラエチレンジグリコールジメタアクリレート、ポリエチレンジグリコールジメタアクリレート、ポリプロピレンジグリコールジメタアクリレート、N, N'-メチレンビスメタアクリルアミド、ペンタエリストールトリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、テトラメチロールプロパントリメタアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタアクリレート、2, 2-ビス(4-メタアクリロキシポリエトキシフェニル)プロパンなどが例示される。

【0032】スチレン系(共)重合体の合成方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法等の公知の重合方法により製造することができる。

【0033】その際の重合開始剤としては、例えばt-ブチルペルオキシメタクリレート、t-ブチルペルオキシクロトネート、ジ(t-ブチルペルオキシ)フマレート、t-ブチルペルオキシアリルカーボネート、過トリメリット酸トリ-t-ブチルエステル、過トリメリット酸トリ-t-アミノエステル、過トリメリット酸トリ-t-ヘキシルエステル、過トリメリット酸トリ-t-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルエステル、過トリメリット酸トリ-t-クミルエステル、過トリメリット酸トリ-t-(p-イソプロピル)クミルエステル、過トリメシ酸トリ-t-ブチルエステル、過トリメシ酸トリ-t-アミノエステル、過トリメシ酸トリ-t-ヘキシルエステル、過トリメシ酸トリ-t-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルエステル、過トリメシ酸トリ-t-クミルエステル、過トリメシ酸トリ-t-(p-イソプロピル)クミルエステル、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ヘキシルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ- α -クミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)ブタン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-オクチルパーオキシシクロヘキシル)ブタンなどを用いることができる。

【0034】スチレン系(共)重合体は、GPCにより測定されたクロマトグラムにおいて、Mwが100, 000以上であり、Mw/Mnが1.5~100であり、分子量3, 000~12, 000の領域および分子量100, 000以上の領域のそれぞれに少なくとも1つの極

大値あるいはショルダーを有していることが好ましい。また、上記ステレン系(共)重合体の T_g が $45\sim 75^\circ\text{C}$ の範囲にあるものが好ましい。上記条件の M_w 、 M_w/M_n 、極大値および T_g を満たすことにより、定着性、オフセット性および保存性のバランスにおいて非常に良好な性能を示すこととなる。

【0035】具体的には、 M_w が100,000以上 M_w/M_n が15以上分子量3,000~12,000の領域に1つ目の極大値あるいはショルダーを有しており、分子量100,000以上の領域に2つ目の極大値あるいはショルダーを有しているものを使用することにより、ステレン系(共)重合体の凝集力が向上し、耐オフセット性が良好なものとなるため好ましく、同時に M_w/M_n が100より小さい、または分子量12,000より小さい領域に1つ目の極大値あるいはショルダーを有しているものを使用することにより、ステレン系(共)重合体の粘性が低下し、定着性が良好なものとなり好ましく、 T_g が 45°C より高いことによりトナーのブロッキング性を良好なものとするため好ましく、 75°C より低いものとするによりトナーの最低定着温度を上昇させることができるため好ましい。

【0036】(ポリエステル系共重合体)本発明に用いられるポリエステル系共重合体はテレフタル酸、マロン酸等の酸成分を少なくとも一種以上および、エチレングリコール、ブチレングリコール等のアルコール成分を少なくとも一種以上用い、これを重縮合して製造する。また、より分子量分布の広いポリエステル系共重合体を製造するために、予め低分子ポリエステル(a)とベースポリエステル(b)とを製造し、これらを混合後、多価イソシアネートでウレタン化反応を行い、樹脂を得ることもできる。

【0037】上記ポリエステル系共重合体で用いられる酸成分としては、従来ポリエステル系共重合体を製造する際に用いられているものをいずれも用いることができ、上記で掲げた以外に、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類、これらジカルボン酸の無水物或いは低級アルキルエステルなどを挙げることができる。また、分子量を調整する目的でモノカルボン酸および三価以上のポリカルボン酸を用いることもできる。モノカルボン酸で好ましいものとしては、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸が挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよく、また、これら脂肪族モノカルボン酸は、ガラス転移点を下げる性質があるため、ガラス転移点調節のため、安息香酸やナフタレンカルボン酸などの芳香族モノカルボン酸を用いてもよ

い。ポリカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの酸無水物などが挙げられる。

【0038】また、アルコール成分としては、従来ポリエステル系共重合体を製造する際に用いられているものをいずれも用いることができ、上記で掲げた以外に、例えば1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどのアルキルジオールや、水添ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールF、ビスフェノールS誘導体、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどとビスフェノールF、ビスフェノールSとの反応物であるアルキレンオキシドや、ビスヒドロキシエチルテレフタル酸、ビスヒドロキシプロピルテレフタル酸、ビスヒドロキシブチルテレフタル酸などのジカルボン酸低級アルキルエステルである芳香族ジオールなどが挙げられる。また、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物などのビスフェノールAアルキレンオキシドなどのビスフェノールA誘導体が挙げられる。また、分子量を調整する目的でモノアルコールおよび三価以上のポリオールを用いることもできる。モノオールで好ましいものとしては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールなどが挙げられ、分岐していても、不飽和基を有していてもよい。三価以上のポリオールとしては、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどが挙げられる。

【0039】上記ポリエステル系共重合体を得る際の重縮合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行うことができる。反応に際してのカルボン酸とアルコールの使用割合は、前者のカルボキシル基に対する後者の水酸基の割合で0.7~1.4であることが一般的である。

【0040】また、上記ポリエステル系共重合体を得る際の重縮合反応において、触媒を添加すると反応の進行が速やかになり、好ましい。上記触媒として、錫系触媒、具体的にはジブチル錫オキシド等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、その際の添加量としては0.01質量%~1.00質量%であることが好ましい。

【0041】上記ポリエステル系共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が 45°C 以上 75°C 以下であり、GPCにより測定したクロマトグラムにおいて、 M_w が6,0

00以上150,000以下であり、分子量3,000以上12,000以下の領域に少なくとも1つ以上の極大値あるいはショルダーを有し、 M_w/M_n が5以上であるものが好ましい。上記条件の M_w 、 M_w/M_n 、極大値および T_g を満たすことにより、定着性、オフセット性および保存性のバランスにおいて非常に良好な性能を示すこととなる。

【0042】具体的には、 M_w が6,000以上であり、 M_w/M_n が5以上であるものを使用することにより、ポリエステル系共重合体の凝集力が向上し、耐オフセット性が良好なものとなるため好ましく、同じに M_w が150,000以下であり、分子量3,000以上12,000以下の領域に少なくとも1つ以上の極大値あるいはショルダーを有しているものを使用することにより、ポリエステル系共重合体の粘性が低下し、定着性が良好なものとなり好ましく、 T_g が45℃より高いことによりトナーのブロッキング性を良好なものとするため好ましく、75℃より低いものとするによりトナーの最低定着温度を上昇させることができるため好ましい。

【0043】(トナー用樹脂組成物)本発明のトナー用樹脂組成物は、トナー用樹脂組成物全体に対し、(A)成分であるワックス組成物の含有率が、好ましくは0.05質量%以上15.0質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上10.0質量%以下であって、(B)成分である樹脂が、好ましくは85.0質量%以上99.95質量%以下、さらに好ましくは90質量%以上99.5質量%以下である。

【0044】また、(A)成分全体に対し、エチレン系重合体の含有率が、好ましくは0.01質量%以上5.0質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以上1.0質量%以下、パラフィンワックスおよびフィッシュートロピッシュワックスの合計含有率が、好ましくは95.0質量%以上99.99質量%以下、さらに好ましくは99.0質量%以上99.9質量%以下である。

【0045】ワックス組成物の含有量が少なすぎると充分な定着性が得られない場合がある。一方、ワックス組成物の含有量が多すぎると充分な保存性が得られない場合がある。

【0046】本発明のトナー用樹脂組成物における、樹脂とワックス組成物の混合の方法としては、例えば、

(i)樹脂を有機溶剤に溶解し、この段階でワックス組成物を混合する方法、(ii)ワックス組成物を、樹脂を形成する単量体に溶解し、この単量体を重合させる方法等が挙げられる。

【0047】また、本発明のトナー用樹脂組成物中には、上記スチレン系(共)重合体およびポリエステル系共重合体の他に、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂等の樹脂を添加してもよい。

【0048】(トナー)本発明のトナーは、少なくとも先の本発明のトナー用樹脂組成物、帯電調整剤(CCA)、着色剤、表面処理剤を含むものである。本発明のトナー用樹脂組成物の量は、トナー全体に対して50~95質量%であることが好ましい。

【0049】以下、トナー用樹脂組成物以外の成分について詳述する。

【0050】まず、着色剤について記すと、従来知られている染料および顔料を使用することができ、具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、ニグロシン染料(C. I. No. 50415)、アニリンブルー(C. I. No. 50405)、カルコオイルブルー(C. I. No. azoecBlue3)、クロームイエロー(C. I. No. 14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. No. 77103)、デュボンオイルレッド(C. I. No. 26105)、オリエントオイルレッド#330(C. I. No. 60505)、キノリンイエロー(C. I. No. 47005)、メチレンブルークロライド(C. I. No. 52015)、フタロシアニンブルー(C. I. No. 74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C. I. No. 42000)、ランブブラック(C. I. No. 77266)、ローズベンガル(C. I. No. 45435)、オイルブラック、アゾオイルブラック等を使用することができる。その添加量としては、トナー用樹脂組成物100重量部に対して3~15重量部であることが好ましい。

【0051】また、帯電調整剤としては、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができ、その使用量はトナー用樹脂組成物100重量部に対して、通常用いられる0.1~10重量部である。

【0052】次に表面処理剤については、トナーに対して該表面処理剤を添加することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に該表面処理剤が存在することになり、現像剤の粉体流動性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることが出来る。具体的な例示としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコンといった微粉末を挙げることが出来、商品名としては、AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、酸化チタンT805、酸化チタンP25(以上日本アエロジル社、および

テグザ社製)、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530(以上CABOT社製)などであり、特に該表面処理剤の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良い。かかる該表面処理剤の添加量は、トナー用樹脂組成物100重量部に対して0.1~20重量部で使用することが好適である。

【0053】本発明のトナーは、ポリオレフィンワックスを含んでも良く、その量はトナー用樹脂組成物100重量部に対して0~10重量部である。

【0054】これらの材料を含む本発明のトナーの製造方法としては、本発明のトナー用樹脂組成物、着色剤、必要であればその他の添加剤を粉体混合機により充分に混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーといった混練機を用いて熔融、混練して各構成成分を充分に混合する。これを冷却後、粉碎、分級を行なって、通常 $8\sim 20\mu\text{m}$ の範囲の粒子を集め、粉体混合法により表面処理剤をまぶしてトナーを得る。

【0055】本発明のトナーでは、トナー製造工程中における、始めの粉体混合の段階で、ワックス組成物を添加する事も出来る。その量は、エチレン系(共)重合体との重量比(エチレン系(共)重合体:ワックス組成物)で $99.95\sim 85.0:0.05\sim 15.0$ である。

【0056】本発明により得られるトナーは種々の現像プロセス、例えばカスケード現像法、磁気ブラシ法、パウダー・クラウド法、タッチダウン現像法、キャリアとして粉碎法によつて製造された磁性トナーを用いる所謂マイクロトニング法、磁性トナー同士の摩擦帯電によつて必要なトナー電荷を得る所謂バイポーラー・マグネチックトナー法などに用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0057】また、本発明により得られるトナーは種々の定着方法、例えば所謂オイルレスおよびオイル塗布ヒートロール法、フラツシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。

【0058】更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂フアーブラシ法、ブレード法などに用いることができる。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以降、「部」は、特に断わらない限り質量%を表す。

【0060】スチレン系共重合体およびポリエステル重合体の分子量および分子量分布の測定は、GPCを用いて求めたものである。測定は、市販の単分散標準ポリス

チレンを標準とし、以下の条件で行った。

検出器 SHODEX RI-71S

溶剤 テトラヒドロフラン

カラム KF-G+KF-807L \times 3+KF800D

流速 1.0ml/分

試料 0.25%THF溶液

測定の信頼性は、上記の測定条件で行ったNBS706ポリスチレン試料($M_w=288,000$, $M_n=137,000$, $M_w/M_n=2.11$)の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認した。

【0061】融点については、DSCによりワックス吸熱量のピーク値を求め、これを融点とした。測定は、セイコー電子工業社製SSC-5200を用い、はじめに 205°C まで昇温させ、ついで、これを急冷した後、 -20°C から 200°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させることにより行った。

【0062】以下、本実施例におけるトナーの評価方法を記載する。

【0063】①定着性

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーの定着速度は $210\text{mm}/\text{sec}$ とし、熱ローラーの温度を 5°C ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製)により、 0.5Kg の荷重をかけ、10回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧(温度 22°C 、相対湿度55%)とした。

評価結果

○:最低定着温度 $\leq 170^\circ\text{C}$

△: $190^\circ\text{C} \geq$ 最低定着温度 $> 170^\circ\text{C}$

×:最低定着温度 $> 190^\circ\text{C}$

②耐オフセット性

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準ずるが、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送って転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧(温度 22°C 、相対湿度55%)とした。

○:オフセット発生温度 $\geq 240^\circ\text{C}$

△: $240^\circ\text{C} >$ オフセット発生温度 $\geq 220^\circ\text{C}$

×: $220^\circ\text{C} >$ オフセット発生温度

③耐ブロッキング性（保存性）

温度55℃、相対湿度50%の環境条件下に48時間放置後、150メッシュのふるいに5gのせ、パウダーテスター（細川粉体工学研究所）の加減抵抗機を目盛りを3にして、1分間振動を加える。振動後の150メッシュのふるいの上に残った重量を測定し、残存重量比を求めた。

○：20%より小さい

△：20%以上35%以下

×：35%より大きい

以下、評価に供した試料の作製方法について説明する。なお、使用したワックスは、いずれも市販品を用いた。

【0064】ワックス組成物製造例1

融点が95℃のフィッシュアトロピッシュワックス99.95部とメルトインデックスが3.3であるエチレン系重合体（三井化学社製ミラソン）0.05部を混合容器内に少量の溶剤と共に仕込み、加熱混合攪拌することにより、ワックス組成物Aを得た。

【0065】ワックス組成物製造例2

エチレン系重合体の量を3部とした以外はワックス組成物製造例1と同様の方法でワックス組成物Bを得た。

【0066】ワックス組成物製造例3

エチレン系重合体の量を10部とした以外はワックス組成物製造例1と同様の方法でワックス組成物Cを得た。

【0067】ワックス組成物製造例4

メルトインデックスが70であるエチレン系重合体（三井化学社製ミラソン）を用いた以外はワックス組成物製造例1と同様の方法でワックス組成物Dを得た。

【0068】ワックス組成物製造例5

融点が95℃のフィッシュアトロピッシュワックス99.90部とメルトインデックスが3.3であるエチレン系重合体（三井化学社製ミラソン）0.05部およびポリエチレンワックス（三井化学社製ハイワックス220P）0.05部を混合容器内に少量の溶剤と共に仕込み、加熱混合攪拌することにより、ワックス組成物Eを得た。

【0069】ワックス組成物製造例6

融点が73℃のパラフィンワックス99.95部とメルトインデックスが3.3であるエチレン系重合体（三井化学社製ミラソン）0.05部を混合容器内に少量の溶剤と共に仕込み、加熱混合攪拌することにより、ワックス組成物Fを得た。

【0070】なお、ワックス組成物製造例1および6で用いたフィッシュアトロピッシュワックスおよびパラフィンワックスを、それぞれワックスGおよびワックスHとする。

【0071】上記製造例により得られたワックス組成物の構成および性状を表1に示した。

【0072】

【表1】

	ワックス(1)		ワックス(2)	エチレン系重合体	ワックス(1)の融点(℃)	エチレン系重合体のメルトインデックス
	フィッシュアトロピッシュワックス	パラフィンワックス	ポリエチレンワックス			
ワックス組成物A	99.95			0.05	95	3.3
ワックス組成物B	97			3	95	3.3
ワックス組成物C	90			10	95	3.3
ワックス組成物D	99.95			0.05	95	70
ワックス組成物E	99.90		0.05	0.05	95	3.3
ワックス組成物F		99.95		0.05	73	3.3
ワックス組成物G	100				95	
ワックス組成物H		100			95	

樹脂製造例1

スチレン単量体70.0部、n-ブチルアクリレート30.0部を窒素置換したフラスコに仕込み、オイルバスにより加熱し、内温を120℃に保ち、塊状重合により4時間重合させた。この時の重合率は32%であった。ついで、キシレン120部を加え、あらかじめ混合溶解しておいたアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）1部とキシレン80部を内温100℃に保ちながら10時間かけて連続添加し、その後、2時間反応を継続して重合を終了し、Mnが18000、Mwが410000の高分子量ポリマー溶液を得た。

【0073】次に、スチレン80部とメタアクリル酸ブチル20部をキシレン溶媒存在下で、重合開始剤としてAIBN4部を用い還流下溶液重合させ、Mwが3200、Mw/Mnが2.1の低分子量ポリマー溶液を得た。極大値の値を表1に示す。

【0074】この両者の溶液を固形分重量比で1:1で混合し、190℃で3torrの真空度で1時間脱溶剤を行い、目的とするスチレン系共重合体を得た。得られた共重合体はMwが210,000、Mw/Mnが65、Tgが60℃であった。

【0075】樹脂製造例2～13

共重合体製造例1と同様のモノマー組成で重合開始剤量、重合温度、溶剤比を変えた以外は共重合体製造例1に準じて、低分子量ポリマーおよび高分子量ポリマーを得、次いでこれら両者を適宜の比率で製造例1と同様に混合、脱溶剤することによりスチレン系共重合体を得た。

【0076】樹脂製造例14

四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計および攪拌装置を取り付け、ポリオールKB300（三井化学株式会社製）65部、イソフタル酸

30部、安息香酸を5部、ジブチル錫オキサイド0.05部を仕込み、フラスコ内に窒素を導入しながら240℃で脱水縮重合を行った。反応生成物の酸価が所定値に達したところでフラスコより抜き出し冷却、粉碎してポリエステル重合体(a)を得た。

【0077】次いで、仕込み組成を、ポリオールKB300(三井化学株式会社製)31部、ジエチレングリコール(DEG)22部、トリメチロールプロパン(TMP)3部、イソフタル酸44部とした以外は上記と同様

の方法でポリエステル重合体(b)を得た。

【0078】さらに、ポリエステル重合体(a)を60部、ポリエステル重合体(b)を40部およびトリレンジイソシアネート2部とを二軸混練機中で、180℃で混練し、ポリエステル重合体を得た。

【0079】これら樹脂製造例1~14で得られた樹脂の性質を表2に示した。

【0080】

【表2】

	Mw	Mw/Mn	η ^{sp} -C/M.W.(1)	η ^{sp} -C/M.W.(2)	Tg(°C)
A-1	210,000	65	340,000	4,000	60
A-2	130,000	49	300,000	4,000	59
A-3	310,000	91	300,000	4,000	61
A-4	290,000	78	290,000	4,000	52
A-5	11,000	30	190,000	5,000	71
A-6	220,000	63	330,000	4,000	43
A-7	210,000	64	350,000	4,000	78
A-8	110,000	4	120,000	—	60
A-9	370,000	110	310,000	4,000	60
A-10	90,000	25	180,000	5,000	61
A-11	190,000	95	330,000	2,000	61
A-12	210,000	26	320,000	13,000	59
A-13	110,000	30	90,000	4,000	58
A-14	18,000	12	5,400	—	58

実施例 1

脱溶剤の過程でワックス組成物Aを3部添加した以外は樹脂製造例1と同様の操作で、トナー用樹脂組成物を得た。

【0081】さらに、トナー用樹脂組成物87部とカーボンブラック(MA100;三菱化学製)8.0部、帯電調整剤(BONTRON S-34;オリエント化学工業社製)1.0部、ポリプロピレンワックス(ハイワックスNP105;三井化学製)3.0部をヘンシェルミキサーで予備混合した後、2軸混練機を用い、120℃に設定して混練した後、冷却、粗粉碎、微粉碎し、さらに分級器で分級し6.0~18.0μmのトナーを得た。次いで、上記トナー100重量部に対して、疎水性シリカ(R-972、アエロジル社製)を0.5重量部となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。得られたトナーの評価結果を表3に示した。

【0082】実施例2~18および参考例1~6樹脂の種類および添加したワックス組成物の種類および量を変えた以外は、実施例1と同様の方法でトナーを得

た。得られたトナーの評価結果を表3に示した。

【0083】実施例19

実施例1と同じ操作を行い、脱溶剤の過程でハイワックスNP105を3部添加し、トナー用樹脂組成物1と同様に脱溶剤を行い、トナー用樹脂組成物を得た。ついでこのトナー用樹脂組成物を同様に実施例1に準じた操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの評価結果を表3に示した。

【0084】実施例20

実施例1と同じ操作を行い、トナー化混練の過程でポリプロピレンワックスを添加せず、トナーを得た。得られたトナーの評価結果を表3に示した。

【0085】実施例21

ポリエステル重合体(a)縮重合時にワックス組成物Aを5部添加した以外は樹脂製造例14と同様の操作で、トナー用樹脂組成物を得た。次いで、実施例1と同様の方法でトナーを得た。得られたトナーの評価結果を表3に示した。

【0086】

【表3】

	トナー用樹脂組成物組成			トナー評価結果		
	共重合体	ワックス組成物	ワックス組成物含有率	定着性	オフセット性	保存性
実施例1	A-1	A	3wt%	○	○	○
実施例2	A-1	A	10wt%	○	○	○
実施例3	A-1	B	3wt%	○	○	○
実施例4	A-1	D	3wt%	○	○	○
実施例5	A-1	E	3wt%	○	○	○
実施例6	A-1	F	3wt%	○	○	○
実施例7	A-2	A	3wt%	○	○	○
実施例8	A-3	A	3wt%	○	○	○
実施例9	A-4	A	3wt%	○	○	○
実施例10	A-5	A	3wt%	○	○	○
実施例11	A-6	A	3wt%	○	○	△
実施例12	A-7	A	3wt%	△	○	○
実施例13	A-8	A	3wt%	△	△	○
実施例14	A-9	A	3wt%	△	○	○
実施例15	A-10	A	3wt%	△	△	○
実施例16	A-11	A	3wt%	△	△	○
実施例17	A-12	A	3wt%	△	○	○
実施例18	A-13	A	3wt%	△	△	○
実施例19	A-1	A	3wt%	○	○	○
実施例20	A-1	A	3wt%	○	○	○
実施例21	A-14	A	3wt%	○	○	○
参考例1	A-1	—	—	×	×	○
参考例2	A-1	G	3wt%	△	×	○
参考例3	A-1	H	3wt%	△	×	○
参考例4	A-1	C	3wt%	△	○	△
参考例5	A-1	A	20wt%	○	○	△
参考例6	A-14	—	—	△	△	○

【0087】

【発明の効果】この発明のトナー用樹脂組成物およびトナーは、上述のように構成されており、耐オフセット性、定着性、保存性に優れている。

【0088】したがって、この発明のトナー用樹脂組成物およびトナーによれば、複写の高速化、省エネルギー、高画質化など、近年高まっている要求に充分に対応することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 内山 健治
神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内

(72)発明者 武井 宏之
神奈川県横浜市栄区笠間町1190 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA02 CA04 CA08
CA14 DA06 DA10 EA03 EA06
EA07 EA10